

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-113141

(43)Date of publication of application : 18.04.2003

(51)Int.Cl.

C07C 67/08

B01D 9/02

B01D 15/00

C07C 69/92

C07D301/00

C07D303/27

(21)Application number : 2001-309790

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 05.10.2001

(72)Inventor : GOTOU HARUYOSHI
NISHIKAWA NAOYUKI
NISHIKAWA HIDEYUKI

(54) METHOD FOR PRODUCING DISCOTIC COMPOUND

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method suitable for mass-producing a discotic compound having high performance as a discotic liquid crystal compound in high yield at low cost and in high productivity by esterification from a phenolic hydroxy- bearing central portion precursor and a carboxylic acid-bearing side chain portion precursor.

SOLUTION: This method for producing the discotic compound by esterification from the phenolic hydroxy-bearing central portion precursor to be served as the central portion of the discotic compound and the carboxylic acid-bearing side chain portion precursor to be served as the side chain portion of the discotic compound, involves treating with an adsorbent a reaction liquid obtained by the esterification between the central portion precursor and a mixed acid anhydride derivative where the carboxylic acid portion of the side chain precursor is activated.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-113141

(P2003-113141A)

(43) 公開日 平成15年4月18日 (2003. 4. 18)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
C 0 7 C 67/08		C 0 7 C 67/08	4 C 0 4 8
B 0 1 D 9/02	6 0 1	B 0 1 D 9/02	6 0 1 K 4 D 0 1 7
	6 0 2		6 0 2 E 4 H 0 0 6
15/00		15/00	K
C 0 7 C 69/92		C 0 7 C 69/92	
審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 13 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-309790(P2001-309790)

(22) 出願日 平成13年10月5日 (2001. 10. 5)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 後藤 春良

神奈川県小田原市扇町2丁目12番1号 富

士写真フイルム株式会社内

(72) 発明者 西川 尚之

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真

フイルム株式会社内

(74) 代理人 100076439

弁理士 飯田 敏三

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 円盤状化合物の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 フェノール性ヒドロキシ基を有する中心部前駆体と、カルボン酸を有する側鎖部前駆体からエステル化により円盤状化合物を製造する方法において、高収率、安価で、かつ生産性の高い大量製造に適した製造方法を提供する。また、ディスコティック液晶化合物としての性能に優れた円盤状化合物の上記の製造方法を提供する。

【解決手段】 円盤状化合物の中心部となりうる、フェノール性ヒドロキシ基を有する中心部前駆体と、側鎖部となりうるカルボン酸を有する側鎖部前駆体からエステル化により円盤状化合物を製造する方法において、側鎖部前駆体のカルボン酸部を活性化した混合酸無水物誘導体と、中心部前駆体との反応によりエステル化を行うことで得られた反応液を吸着剤で処理する円盤状化合物の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 円盤状化合物の中心部となりうる、フェノール性ヒドロキシ基を有する中心部前駆体と、側鎖部となりうるカルボン酸を有する側鎖部前駆体からエステル化により円盤状化合物を製造する方法において、側鎖部前駆体のカルボン酸部を活性化した混合酸無水物誘導体と、中心部前駆体との反応によりエステル化を行うことで得られた反応液を吸着剤で処理することを特徴とする円盤状化合物の製造方法。

【請求項 2】 反応液に少なくとも一種の非極性溶媒を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の円盤状化合物の製造方法。

【請求項 3】 反応液と水とを混合し、分液された有機層を吸着剤で処理することを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の円盤状化合物の製造方法。

【請求項 4】 前記有機層を乾燥させた後に、吸着剤で処理することを特徴とする請求項 3 に記載の円盤状化合物の製造方法。

【請求項 5】 吸着剤を 2 回以上に分割して処理することを特徴とする請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の円盤状化合物の製造方法。

【請求項 6】 吸着剤をボディーフィードまたは、スパークラードろ過器にプレコートする方法で利用することを特徴とする請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の円盤状化合物の製造方法。

【請求項 7】 前記混合酸無水物誘導体が、少なくとも一種の非極性溶媒を使用して合成または調整されたものであることを特徴とする請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載の円盤状化合物の製造方法。

【請求項 8】 前記エステル化において、少なくとも一種の非極性溶媒を使用することを特徴とする請求項 1～7 のいずれか 1 項に記載の円盤状化合物の製造方法。

【請求項 9】 吸着剤で処理された溶液とアルコール系溶媒とを混合させることにより、晶析することを特徴とする請求項 1～8 のいずれか 1 項に記載の円盤状化合物の製造方法。

【請求項 10】 円盤状化合物の中心部となりうる、フェノール性ヒドロキシ基を有する中心部前駆体と、側鎖部となりうるカルボン酸を有する側鎖部前駆体からエステル化により円盤状化合物を製造するに当り、前記エステル化を行うことで得られた目的の円盤状化合物を含有する反応液を吸着剤で処理して得られることを特徴とする円盤状化合物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は円盤状化合物の製造方法に関するものであり、さらに詳細には、位相差膜等の光学異方性材料などの機能性材料の原料となる円盤状化合物（ディスコティック液晶用化合物）の製造方法及び精製円盤状化合物に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、液晶表示素子はワードプロセッサ、パーソナルコンピューター、テレビなどに広く用いられるようになり、それに関連する素材、装置などの産業活動が活発に行われている。液晶表示材料の根本をなす素材である液晶化合物についても活発な開発研究が行われ、数多くの化合物が開発されてきた。これらの化合物は、表示素子に限らず種々の用途の開発に向け利用が考えられている。従来からよく知られ、よく利用されている棒状の液晶化合物に加え、最近では円盤状の液晶化合物、いわゆるディスコティック液晶化合物が注目を浴びるようになった。

【0003】 ディスコティック液晶化合物として代表的なものは、C. Destrade らの研究報告、Mol. Cryst. Liq. Cryst., 71 巻、111 頁（1981 年）に記載されているように、例えばベンゼン誘導体、トリフェニレン誘導体、トルキセン誘導体、フタロシアニン誘導体、さらに B. Kohne らの研究報告、Angew. Chem., 96 巻、70 頁（1984 年）に記載されたシクロヘキサン誘導体、J. M. Lehn らの研究報告、J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1794 頁（1985 年）や J. Zhang, J. S. Moore らの研究報告、J. Am. Chem. Soc., 116 巻、2655 頁（1994 年）に記載された種々のマクロサイクリン誘導体、C. Destrade ら著、J. Physique, 40 巻、4 号、C3-17（1979）および C. Vauchier ら著、Mol. Cryst. Liq. Cryst., 66 巻、103 頁（1981 年）、特開平 7-306317 号に記載されている。

【0004】 一方、フェノール性ヒドロキシ基を有する中心部前駆体と、カルボン酸を有する側鎖部前駆体からエステル化により、ディスコティック液晶化合物として有用な円盤状化合物を製造する方法において、側鎖部前駆体であるカルボン酸を酸クロライドで変換する方法や、側鎖部前駆体である混合酸無水物誘導体とフェノール性ヒドロキシ基を有する中心部前駆体との反応によりエステル化を行う方法が知られている。例えば、C. Vauchier らの研究報告 [Mol. Cryst. Liq. Cryst., 66 巻、103 頁（1981 年）] や T. W. Warmerdam らの研究報告 [Liquid Crystals 3 巻、1087 頁（1988 年）]、特開平 9-95467 号などに記載されている。しかしながら、これらに開示されている方法では、得られたディスコティック液晶化合物の光学異方性材料としての性能は必ずしも十分なものでなく、さらに、化合物の結晶化による再精製をしても性能的にほとんど変化がなく、またカラムクロマトグラフィーによる精製法は、大量製造および製造の生産性の観点から実際上採用は非常に困難であった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、フェノール性ヒドロキシ基を有する中心部前駆体と、カルボン酸を有する側鎖部前駆体からエステル化により円盤状化合物を製造する方法において、高収率、安価で、かつ生産性の高い大量製造に適した製造方法を提供することにある。特に、ディスコティック液晶化合物としての性能に優れた円盤状化合物の上記の製造方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、鋭意研究を重ねた結果、下記の製造方法により本発明の目的が達成できることを見出した。すなわち、本発明者らはフェノール性ヒドロキシ基を有する中心部前駆体と、カルボン酸を有する側鎖部前駆体からエステル化により円盤状化合物を製造する方法を種々検討した結果、通常の検出手段では見過ごされるような微量の不純物の混入がディスコティック液晶としての性能に大きく左右することを見出し、以下の製造方法に至った。本発明は、円盤状化合物の中心部となりうる、フェノール性ヒドロキシ基を有する中心部前駆体と、側鎖部となりうるカルボン酸を有する側鎖部前駆体からエステル化により円盤状化合物を製造する方法において、前記エステル化により得られた目的の円盤状化合物を含有する反応液を吸着剤で処理する円盤状化合物の製造方法と、この方法により得られる円盤状化合物である。より詳細には次の手段が提供される。

(1) ディスコティック液晶化合物の中心部となりうる、フェノール性ヒドロキシ基を有する中心部前駆体と、側鎖部となりうるカルボン酸を有する側鎖部前駆体からエステル化により円盤状化合物を製造する方法において、側鎖部前駆体のカルボン酸部を活性化した混合酸無水物誘導体と、中心部前駆体との反応によりエステル化を行うことで得られた反応液を吸着剤で処理することを特徴とする円盤状化合物の製造方法。

(2) 反応液に少なくとも一種の非極性溶媒を含むことを特徴とする(1)に記載の円盤状化合物の製造方法。

(3) 反応液と水とを混合し、分液された有機層を吸着剤で処理することを特徴とする(1)または(2)に記載の円盤状化合物の製造方法。

(4) 前記有機層を乾燥させた後に、吸着剤で処理することを特徴とする(3)に記載の円盤状化合物の製造方法。

(5) 吸着剤を2回以上に分割して処理することを特徴とする(1)～(4)のいずれか1項に記載の円盤状化合物の製造方法。

(6) 吸着剤をボディーフィードまたは、スパークラー濾過器にプレコートする方法で利用することを特徴とする(1)～(5)のいずれか1項に記載の円盤状化合物の製造方法。

(7) 前記混合酸無水物誘導体が、少なくとも一種の非

極性溶媒を使用して合成または調製されたものであることを特徴とする(1)～(6)のいずれか1項に記載の円盤状化合物の製造方法。

(8) 前記エステル化において、少なくとも一種の非極性溶媒を使用することを特徴とする(1)～(7)のいずれか1項に記載の円盤状化合物の製造方法。

(9) 吸着剤で処理された溶液とアルコール系溶媒とを混合させることにより、晶析することを特徴とする

(1)～(8)のいずれか1項に記載の円盤状化合物の製造方法。

(10) フェノール性ヒドロキシ基を有する中心部前駆体が2, 3, 6, 7, 10, 11-ヘキサヒドロキシトリフェニレンであることを特徴とする(1)～(9)のいずれか1項に記載の円盤状化合物の製造方法。

(11) 前記側鎖部前駆体のカルボン酸部に付加反応または加水分解を生じる官能基を有することを特徴とする(1)～(10)のいずれか1項に記載の円盤状化合物の製造方法。

(12) 前記円盤状化合物がディスコティック液晶化合物であることを特徴とする(1)～(11)のいずれか1項に記載の化合物の製造方法。

(13) 円盤状化合物の中心部となりうる、フェノール性ヒドロキシ基を有する中心部前駆体と、側鎖部となりうるカルボン酸を有する側鎖部前駆体からエステル化により円盤状化合物を製造するに当り、前記エステル化を行うことで得られた目的の円盤状化合物を含有する反応液を吸着剤で処理して得られることを特徴とする円盤状化合物。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明における円盤状化合物は、その中心部に円盤状の分子部分を有することを特徴とする。側鎖部を除いた中心部の円盤状の形態の特徴は、例えば、その原形化合物である水素置換体について、以下のように表現され得る。まず、分子の大きさを以下のようにして求める。

1) 該分子につき、できる限り平面に近い、好ましくは平面分子構造を構築する。この場合、結合距離、結合角としては、軌道の混成に応じた標準値を用いる事が好ましく、例えば日本化学会編、化学便覧改訂4版基礎編、第11分冊15章(1993年刊 丸善)を参照することができる。

2) 前記1)で得られた構造を初期値として、分子軌道法や分子力場法にて構造最適化する。方法としては例えば、Gaussian92、MOPAC93、CHARMM/QUANTA、MM3 が挙げられる。好ましくはGaussian92である。

3) 構造最適化によって得られた構造の重心を原点に移動させ、座標軸を慣性主軸(慣性テンソル楕円体の主軸)にとる。

4) 各原子にファンデルワールス半径で定義される球を付与し、これによって分子の形状を記述する。

5) ファンデルワールス表面上で各座標軸方向の長さを計測し、それらそれぞれをa、b、cとする。

以上の手順により求められたa、b、cを用いて円盤状の形態を定義すると、好ましくは $a \geq b > c$ かつ $a \geq b \geq a/2$ 、より好ましくは $a \geq b > c$ かつ $a \geq b \geq 0$ 、7aと表すことができる。また $b/2 > c$ であることが好ましい。

【0008】これらの特徴は、ディスコティック液晶化合物として必要とされるものである。本発明の円盤状化合物は、ディスコティック液晶化合物として有用であることから、以下では、円盤状化合物のことをディスコティック液晶化合物またはディスコティック化合物とも称して説明する。ここで、ディスコティック化合物の具体的化合物として挙げると、例えば日本化学会編、季刊化学総説No. 22「液晶の化学」第5章、第10章2節

(1994年刊 学会出版センター)、C.Destradeらの研究報告、Mol.Cryst.Liq.Cryst., 71巻、111頁(1981年)、B.Kohneらの研究報告、Angew.Chem., 96巻、70頁(1984年)、J.M.Lehnらの研究報告、J.Chem.Soc.Chem.Comm., 1794頁(1985年)、J.Zhang、J.S.Mooreらの研究報告、J.Am.Chem.Soc., 116巻、2655頁(1994年)に記載の母核化合物の誘導体が挙げられる。

【0009】例えば、ベンゼン誘導体、トリフェニレン誘導体、トルキセン誘導体、フタロシアニン誘導体、ポルフィリン誘導体、アントラセン誘導体、ヘキサエチニルベンゼン誘導体、ジベンゾピレン誘導体、コロネン誘導体およびフェニルアセチレンマクロサイクル誘導体が挙げられる。さらに、日本化学会編、“化学総説No.15 新しい芳香族の化学”(1977年 東京大学出版会刊)に記載の環状化合物およびそれらの複素原子置換等電子構造体を挙げることができる。

【0010】それゆえに、ディスコティック化合物の中心部となりうるフェノール性ヒドロキシ基を有する中心部前駆体としては、例えばベンゼン環、トリフェニレン環、トルキセン環、フタロシアニン環、ポルフィリン酸、アントラセン環、ヘキサエチニルベンゼン環、ジベンゾピレン環、コロネン環、フェニルアセチレンマクロサイクル環に放射状にヒドロキシ基が置換した化合物が挙げられる。本発明に用いられる中心部前駆体として好ましくは、トリフェニレン環にヒドロキシ基が置換した、2, 3, 6, 7, 10, 11-ヘキサヒドロキシトリフェニレンである。これらを分子の中心部とし、例えばアルカノイルオキシ基や、置換ベンゾイルオキシ基がその側鎖部として放射状に置換された構造によりディスコティック化合物が形成される。

【0011】側鎖部となりうるカルボン酸を有する側鎖部前駆体としては、例えば、飽和脂肪酸(例えば、ブタン酸、ペンタン酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、ドデカン酸)、4-アルキル

安息香酸(例えばアルキル基として、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ドデシル)、4-アルコキシ安息香酸(例えばアルコキシ基として、ブトキシ、ペンチルオキシ、ヘキシルオキシ、ヘプチルオキシ、オクチルオキシ、ノニルオキシ、デシルオキシ、ドデシルオキシ)が挙げられ、分子中にアリール基、複素環基を含んでいても良い。

【0012】また、C.Hansch, A.Leo, R.W.Taft 著、ケミカルレビュー誌(Chem.Rev.,)1991年、91巻、165~195頁(アメリカ化学会)に記載されている置換基で置換されていてもよく、代表例としてアルコキシ基、アルキル基、アルコキシカルボニル基、ハロゲン原子が挙げられる。更に分子中に、例えばエーテル基、エステル基、カルボニル基、チオエーテル基、スルホキシド基、スルホニル基、アミド基のような官能基を有していても良い。特に分子中に、酸に弱い官能基、例えば加水分解または付加反応を生じる官能基、具体的には α 、 β -不飽和カルボニル基(例えば、アクリロイル[具体的には、例えば、4-アクリロイルオキシブタン酸、6-アクリロイルオキシヘキサン酸、8-アクリロイルオキシオクタン酸、10-アクリロイルオキシデカン酸、4-(アクリロイルオキシブチルオキシ)安息香酸、4-(6-アクリロイルオキシヘキシルオキシ)安息香酸、4-(8-アクリロイルオキシオクチルオキシ)安息香酸、4-(10-アクリロイルオキシデシルオキシ)安息香酸]、メタクリロイル[具体的には、例えば、4-メタクリロイルオキシブタン酸、6-メタクリロイルオキシヘキサン酸、8-メタクリロイルオキシオクタン酸、10-メタクリロイルオキシデカン酸、4-(4-メタクリロイルオキシブチルオキシ)安息香酸、4-(6-メタクリロイルオキシヘキシルオキシ)安息香酸、4-(8-メタクリロイルオキシオクチルオキシ)安息香酸、4-(10-メタクリロイルオキシデシルオキシ)安息香酸]、クロトノイル)、エノールエーテル基(例えばビニルエーテル[具体的に例えば、4-ビニルオキシブタン酸、6-ビニルオキシヘキサン酸、8-ビニルオキシオクタン酸、10-ビニルオキシデカン酸、4-(4-ビニルオキシブチルオキシ)安息香酸、4-(6-ビニルオキシヘキシルオキシ)安息香酸、4-(8-ビニルオキシオクチルオキシ)安息香酸、4-(10-ビニルオキシデシルオキシ)安息香酸])、エポキシ基、アセタール基、シリルエーテル基を有している場合に好ましい。また、側鎖部前駆体の主鎖の原子数は、カルボン酸もしくは安息香酸部を除いて、2~30個が好ましく、更に好ましくは4~20個である。

【0013】混合酸無水物調製時に用いられるカルボン酸と対をなす酸としては、例えば、炭酸エステル(例えば、炭酸モノエチルエステル)、カルボン酸(例えば、ピバリン酸、トリフルオロ酢酸)、スルホン酸(例え

ば、メタンスルホン酸、トルエンスルホン酸)、無機酸(例えば、リン酸)が挙げられる。この中で好ましくは、スルホン酸であり、更に好ましくはメタンスルホン酸である。また、これらの酸は、酸クロライドの形でカルボン酸と反応させるが、この時用いられる酸クロライドの使用量は、カルボン酸に対して0.9~1.05当量、好ましくは1.0当量である。

【0014】混合酸無水物調製時に用いられる溶媒としては、例えば1,2-ジメトキシエタン、1,4-ジオキサン、トルエン、テトラヒドロフラン(THF)、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルエチルケトン(MEK)、メチルイソブチルケトン(MIBK)、ジメチルホルムアミド(DMF)、が挙げられるが、この中でも特にテトラヒドロフラン(THF)、トルエン、酢酸エチル、酢酸ブチルが好ましい。すなわち、本発明においては、非極性溶媒が好ましく、少なくとも一種の非極性溶媒を反応溶媒として用いることが好ましい。ここで、非極性溶媒としては、20℃での誘電率が10.0以下のものが好ましく、さらに具体的にはエーテル類、芳香族炭化水素、エステル類、脂肪族炭化水素であって、極性基を有さない溶媒が好ましく、例えば上記のテトラヒドロフラン(THF)、トルエン、酢酸エチル、酢酸ブチルが挙げられる。混合酸無水物調製時に用いられる溶媒の少なくとも一種は上記の溶媒において、水に難溶性の溶媒が好ましく、水を加えた時に2層に分離する溶媒を使用するのが好ましい。具体的にはトルエン、酢酸エチル、酢酸ブチルが挙げられる。

【0015】混合酸無水物調製時に用いられる塩基としては、例えば三級アミン(例えば、トリエチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、N-メチルモルホリン)、ピリジン類(例えば、ピリジン、ピコリン、ルチジン)が挙げられるが、この中でも特にトリエチルアミン、ジイソプロピルエチルアミンが好ましい。また使用量は、カルボン酸に対して好ましくは1.0~2.0当量、より好ましくは1.0~1.1当量である。混合酸無水物調製時の温度は好ましくは-30℃~15℃、より好ましくは-20℃~5℃である。混合酸無水物の調製法としては、例えば、(カルボン酸+アミン+溶媒)の系に酸クロライドを滴下、(カルボン酸+酸クロライド+溶媒)の系にアミンを滴下、(酸クロライド+溶媒)の系に、(カルボン酸+アミン+溶媒)を滴下、が挙げられるが、特に(酸クロライド+溶媒)の系に、(カルボン酸+アミン+溶媒)を滴下することが好ましい。混合酸無水物誘導体とヒドロキシ基の反応に用いられる塩基としては、例えば三級アミン類(例えば、トリエチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、N-メチルモルホリン)、ピリジン類(例えば、ピリジン、ピコリン、ルチジン)が挙げられるが、好ましくはトリエチルアミン、ジイソプロピルエチルアミンである。

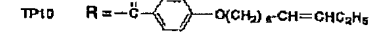
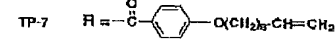
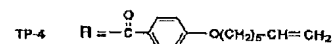
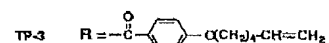
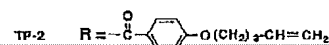
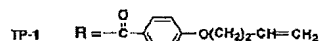
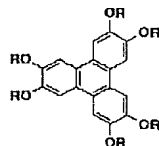
【0016】フェノール性ヒドロキシ基を有する中心部

前駆体は、粉体、懸濁液、溶液の状態で、混合酸無水物反応液に添加してもよいし、混合酸無水物反応液を添加してもよい。用いられる溶媒としては、例えば、ジメチルスルホキシド(DMSO)、ジメチルホルムアミド(DMF)、THF、1,2-ジメトキシエタン、1,4-ジオキサン、酢酸エチル、酢酸ブチル、ジクロロメタン、クロロホルム、アセトンが挙げられるが、好ましくはDMF、DMSO、THFである。また、エステル化の反応を促進するために、触媒(例えば、4-ジメチルアミノピリジン(DMAP))を加える方が好ましい。なお、本発明においては、エステル化の反応溶媒としては、前述のような非極性溶媒を少なくとも一種含有する溶媒が好ましく、テトラヒドロフラン(THF)、トルエン、酢酸エチル、酢酸ブチルが挙げられる。また、本発明においては、混合酸無水物の調製時の反応液をそのまま使用するのが好ましい。従って、混合酸無水物の調製時の反応溶媒が、エステル化の反応溶媒もしくは反応溶媒の一部となる。

【0017】本発明においては、上述の混合酸無水物誘導体と中心部前駆体との反応により、エステル化を行うことで得られた反応液を吸着剤で処理するものである。本発明で使用される吸着剤としては、シリカゲル(主成分SiO₂)、合成吸着剤(主成分MgO、Al₂O₃、SiO₂)、活性炭、活性白土、アルミナ、イオン交換樹脂、吸着樹脂が挙げられるが、好ましくはシリカゲル、合成吸着剤である。吸着剤の使用量は、目的とする円盤状化合物の理論収量1gに対し、0.1g~2.0g使用するのが好ましく、0.2g~1.5gがより好ましく、0.3g~1.2gが更に好ましい。本発明においては、吸着剤は一度に処理するよりも2回以上に分けて処理(具体的には2回以上の分割添加)すると特に効果的であり、好ましくは2~10回、より好ましくは2~5回である。また分割添加時間間隔は等間隔が好ましい。これらの吸着剤は反応後の反応液に加える等により、直接反応液を吸着剤で処理しても、また、反応液と水を混合し、分液された有機層を吸着剤で処理しても構わない。ここで、本発明においては、反応液を吸着剤で処理するとは、これらの両方を含むものである。本発明においては、反応液と水を混合し、分液された有機層を吸着剤で処理するのが好ましい。反応液または分液された有機層を吸着剤で処理する際は、攪拌を行うのが好ましい。また、吸着剤で処理する時間は30分~90分が好ましく、40分~80分が更に好ましい。吸着剤で処理する際は、加熱してもよいが、室温で行うのが好ましい。ここで、本発明においては、前述の分液された有機層は乾燥させた後に吸着剤で処理すると特に効果的である。乾燥は乾燥剤を使用するのが好ましい。これらの乾燥剤としては、無水硫酸マグネシウム、芒硝、モレキュラーシーブ、シリカゲルが挙げられるが、無水硫酸マグネシウム、芒硝が好ましく、特に無水硫酸マグネ

シウムが好ましい。これらの乾燥剤の使用量は、反応液または分液された有機層 1 リットルに対し、30 g ~ 85 g の割合で使用するのが好ましく、また乾燥剤を加えた後、攪拌するのが好ましい。反応液または分液された有機層に加えられた乾燥剤は好ましくは 20 分 ~ 120 分後、より好ましくは 30 分 ~ 90 分後に濾別するのが好ましい。なお、本発明においては、上記のようにして吸着剤で処理した後、この処理後の溶液に円盤状化合物が溶解し難い溶媒を加え、そのまま晶析して取り出すことが好ましく、このような溶媒としてはアルコール系溶媒が好ましい。アルコール系溶媒としては、好ましくはメタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、より好ましくはメタノール、エタノール、特に好ましくはメタノールである。アルコール系溶媒を加える量は、化合物にもよるが、吸着剤で処理した溶液 1 リットルに対し、0.5 リットル ~ 10 リットル、より好ましくは 1 リットル ~ 8 リットルの割合である。晶析する際の温度は 10℃ ~ 15℃ が好ましく、5℃ ~ 10℃ がより好ましい。

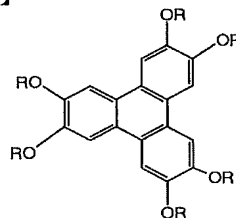
【0018】本発明においては、吸着剤をボディーフィードまたは、スパークラス濾過器にプレコートする方法で利用することが好ましい。



【0019】本発明において、特に好ましく適用される円盤状化合物としては、以下の一般式 (I) で示される化合物である。一般式 (I)

【0020】

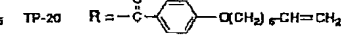
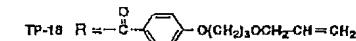
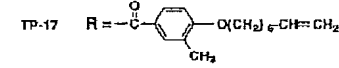
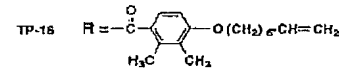
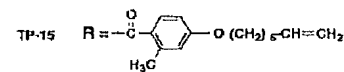
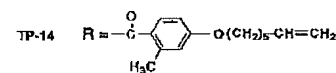
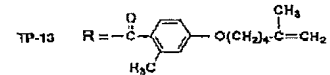
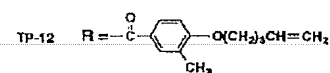
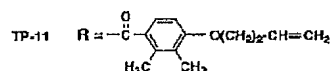
【化1】



【0021】ここで R はアシル基を表し、該アシル基としては、脂肪族または芳香族アシル基であり、置換基を有してもよい。これらのアシル基は側鎖部前駆体で説明したカルボン酸によるアシル基であり、先に述べた説明中の好ましい範囲および具体的に例示されたものがそのまま当てはめられる。以下に、一般式 (I) で表される化合物の具体例を示す。但し、本発明の範囲はこれらのみに限定されるものではない。

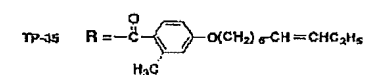
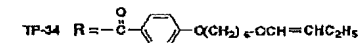
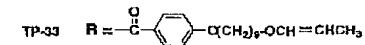
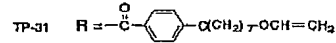
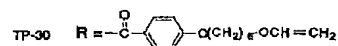
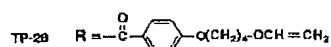
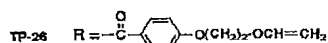
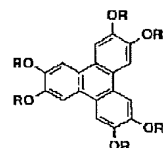
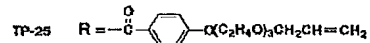
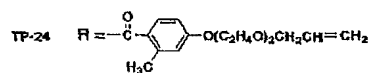
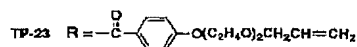
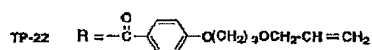
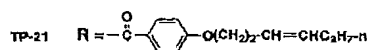
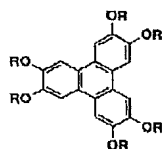
【0022】

【化2】



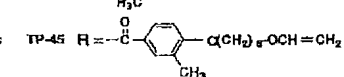
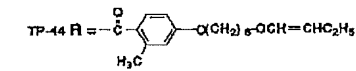
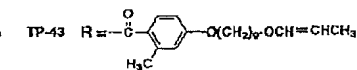
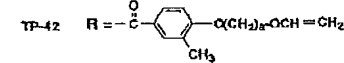
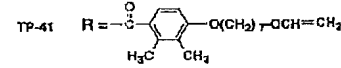
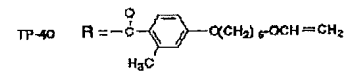
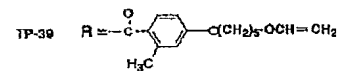
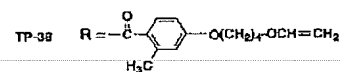
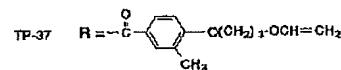
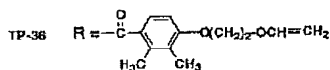
【0023】

【化3】



【0024】

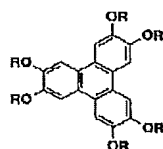
【化4】



【0025】

【化5】

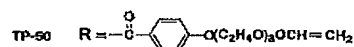
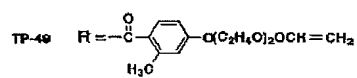
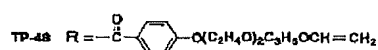
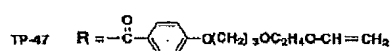
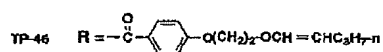
13



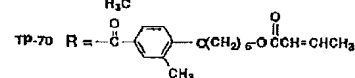
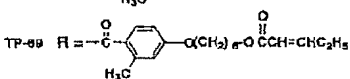
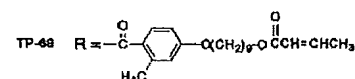
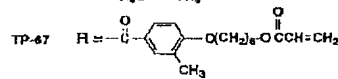
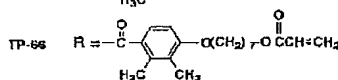
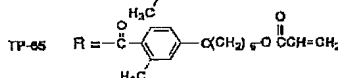
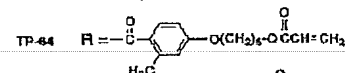
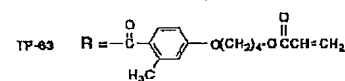
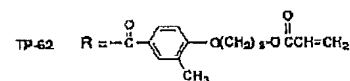
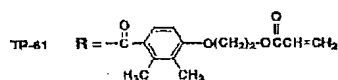
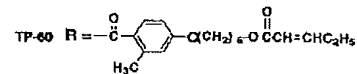
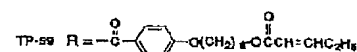
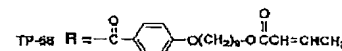
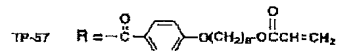
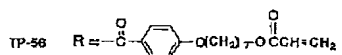
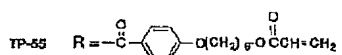
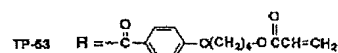
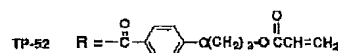
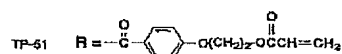
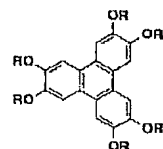
14

【0026】

【化6】



10



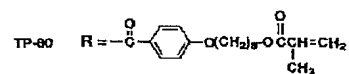
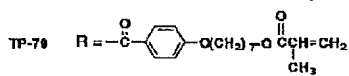
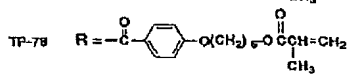
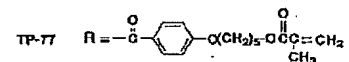
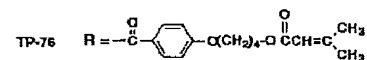
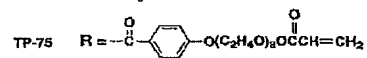
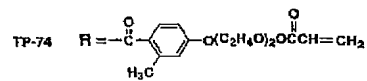
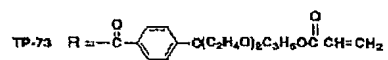
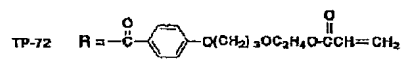
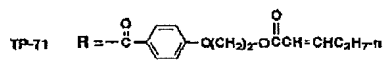
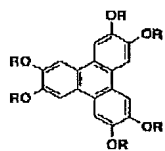
【0027】

【化7】

【 0 0 2 8 】

【 化 8 】

15



10

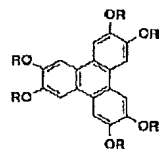
20

30

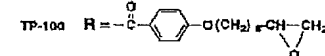
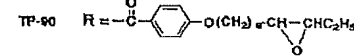
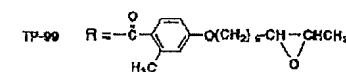
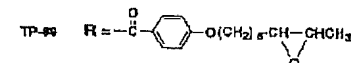
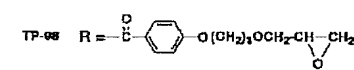
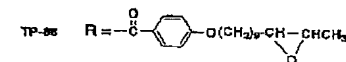
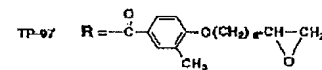
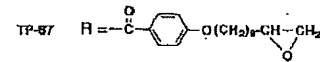
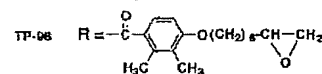
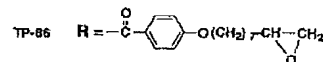
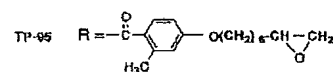
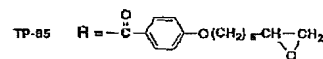
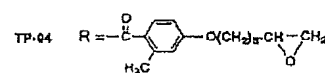
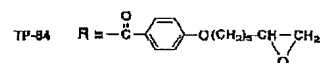
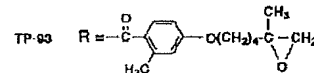
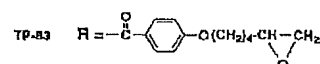
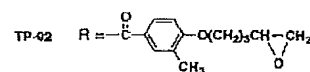
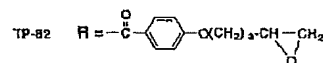
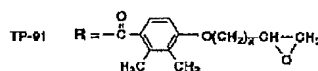
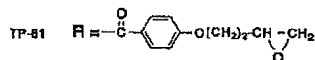
40

50

17

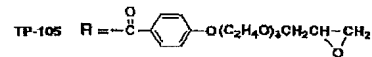
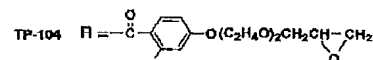
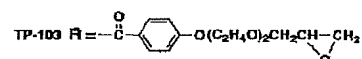
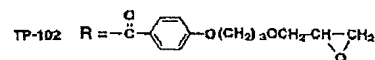
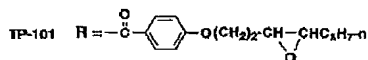
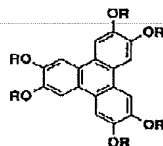


18



【0029】

【化9】



【0030】次に本発明を実施例に基づきさらに詳細に説明する。

【0031】

【実施例】以下に、本発明に用いられる円盤状化合物の合成例及び物性測定、さらに該化合物の液晶化合物としての性能及びそれを含む組成物を用いた光学異方性材料の作成例及びその性能の評価例を記載する。

実施例 1. (ディスコティック液晶化合物の合成)

実施例 1-1. 化合物例 No. TP-53 の合成

500mlの三口フラスコにメタンスルホニルクロライド 17.36g (151.5mmol)、ニトロベンゼン 0.2ml、酢酸ブチル 110mlを入れ 5℃に冷却し、4-(4-アクリロイルオキシブチルオキシ)安息香酸 40.0g (151.5mmol)、ジイソプロピルエチルアミン 21.52g (166.5mmol)、ニトロベンゼン 0.1ml の THF 140ml 溶液を滴下した。5~10℃で 60 分間攪拌後、ジイソプロピルエチルアミン 17.6g (136.2mmol)、4-ジメチルアミノピリジン 1.86g を添加し、次いで、2, 3, 6, 7, 10, 11-ヘキサヒドロキシトリフェニレン 6.3g (19.4mmol) の THF 90ml 懸濁液を添加した。室温で 18 時間攪拌後、反応液に水を加え抽出した。抽出有機層液を 4.6g の無水 $MgSO_4$ で乾燥 (60 分攪拌) 後、濾過した。濾液にシリカゲル (和光純薬工業株式会社のワコーゲル C-200) 20g を 3 回に分け添加し 60 分攪拌後、濾過した。濾液

を -5°C に冷却しメタノール 468mlを加え結晶化を行い化合物TP-53 30g (86%)を得た。

化合物TP-53の同定データ

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 8.4 (s, 6H)、7.9 (d, 12H)、6.7 (d, 12H)、6.4 (d, 6H)、6.1 (dd, 6H)、5.8 (d, 6H)、4.2 (brs, 12H)、3.9 (brs, 12H)、1.9 (brs, 24H)

示差熱分析計 (DSC) 及び偏光顕微鏡観察による相転位温度測定

結晶相 -175°C —ND 液晶相 -210°C —等方性液体

【0032】実施例1-2. 実施例1-1. と同様に反応を行い、反応液に水を加え抽出し、抽出有機層液を4.6gの無水 MgSO_4 で乾燥 (60分攪拌) 後、濾過した。濾液にアルミナ-シリカ (1:9) 混合の合成吸着剤 (協和化学工業株式会社のキョーワード700SN) 14gを2回に分け添加し60分攪拌後、濾過した。濾液にメタノール 468mlを加え結晶化を行い、実施例1-1. と同等の化合物を得た。

【0033】実施例1-3. 実施例1-1. と同様に反応を行い、反応液に水を加え抽出し、抽出有機層液を4.6gの無水 MgSO_4 で乾燥後 (60分攪拌)、濾過した。濾液にアルミナ (昭和電工株式会社のDN-1A) 25gを3回に分け添加し60分攪拌後、濾過した。濾液にメタノール 468mlを加え結晶化を行い、実施例1-1. と同等の化合物を得た。

【0034】実施例1-4. 実施例1-1. と同様に反応を行い、反応液に水を加え抽出し、抽出有機層液を4.6gの無水 MgSO_4 で乾燥後 (60分攪拌)、濾過した。濾液に活性炭 (武田薬品工業株式会社の白鷺A) 25gを3回に分け添加し60分攪拌後、濾過した。濾液にメタノール 468mlを加え結晶化を行い、実施例1-1. と同等の化合物を得た。

【0035】実施例1-5. TP-85

500mlの三口フラスコにメタンスルホニルクロライド 17.36g (151.5mmol)、トルエン 110mlを入れ 5°C に冷却し、4-(7, 8-エポキシオクチルオキシ)安息香酸 40.0g (151.5mmol)、ジイソプロピルエチルアミン 21.52g (166.5mmol) のトルエン 140ml溶液を滴下した。 $5\sim 10^{\circ}\text{C}$ で60分間攪拌後、ジイソプロピルエチルアミン 17.6g (136.2mmol)、4-ジメチルアミノピリジン 1.86gを添加し、次いで、2, 3, 6, 7, 10, 11-ヘキサヒドロキシトリフェニレン 6.3g (19.4mmol) を添加した。室温で18時間攪拌後、反応液に水を加え抽出した。抽出有機層液を4.6gの無水 MgSO_4 で乾燥後 (60分攪拌)、濾過した。濾液にシリカゲル (和光純薬工業株式会社のワコーゲルC-200) 20gを3回に分け添加し60分攪拌後、濾過した。濾液にメタノール 1000mlを加え結晶化を行い化合物TP-85 28.7g (82%)を得た。

【0036】TP-85の同定データ

IR (cm^{-1}): 3050, 2940, 2850, 1740, 1605, 1580, 1510, 1470, 1420, 1320, 1250, 1170, 1120, 1070, 1010, 900, 840, 760, 695

DSC及び偏光顕微鏡観察による相転移温度測定

結晶相 -114°C —Nd液晶相 -220°C —等方性液体

【0037】比較例1. 500mlの三口フラスコにメタンスルホニルクロライド 17.36g (151.5mmol)、ニトロベンゼン 0.2ml、酢酸ブチル 110mlを入れ 5°C に冷却し、4-(4-アクリロイルオキシブチルオキシ)安息香酸 40.0g (151.5mmol)、ジイソプロピルエチルアミン 21.52g (166.5mmol)、ニトロベンゼン 0.1mlのTHF 140ml溶液を滴下した。 $5\sim 10^{\circ}\text{C}$ で60分間攪拌後、ジイソプロピルエチルアミン 17.6g (136.2mmol)、4-ジメチルアミノピリジン 1.86gを添加し、次いで、2, 3, 6, 7, 10, 11-ヘキサヒドロキシトリフェニレン 6.3g (19.4mmol) のTHF 90ml懸濁液を添加した。室温で18時間攪拌後、反応液に水を加え抽出した。抽出有機層液を -5°C に冷却しメタノール 468mlを加えて結晶化を行い化合物TP-53 31.1g (89%)を得た。

【0038】実施例2. (ディスコティック液晶化合物の物性測定)

HPLC、GPC、NMRでは、実施例1. と比較例1. のディスコティック液晶化合物の物性差を検出することは困難であったが、本発明者らは、鋭意研究を重ねた結果、TLC測定により物性差を見いだすことが出来た。MERCH製 (5715) シリカゲルプレートに化合物 10%濃度の酢酸エチル溶液をMICROCAPSで $4\mu\text{m}$ スポットし、酢酸エチルで展開する。このTLCプレートの原点部 (スポット部) を下記、クロマトスキャナー測定条件で定量した結果を下記表1に示す。下記表1の結果から、本発明の実施例1-1. \sim 1-4. で得られた化合物はいずれも、比較例1. で得られた化合物よりも原点部分の積分値が著しく小さいことがわかる。このことは実施例1-1. \sim 1-4. が得られた化合物中の極性の高い不純物の混入が著しく少ないことを意味している。なお、後述の実施例4. で示すように、この不純物は位相差膜の性能を悪化させる。

<クロマトスキャナー測定条件>

機種名: 島津製作所 DUAL WAVELENGTH CHROMATO SCANNER CS-930

測定波長: $\lambda 254\text{nm}$ スキャンモード: ジグザグモード スキャン巾: 7mm

【0039】

【表1】

表 1

対象化合物	TLC原点部定量値(積分値)
実施例 1-1	3500
実施例 1-2	3400
実施例 1-3	4000
実施例 1-4	5000
比較例 1	14400

【0040】実施例 3. (ディスコティック液晶化合物を含む組成物とそれを用いた光学異方性材料の作成)
[WV-SA の実施例(手塗布作成)]

10

配向膜塗布液

変性ポリビニルアルコール	20 質量部
水	360 質量部
メタノール	120 質量部
グルタルアルデヒド	0.5 質量部

【0042】(光学的異方性層の形成) 下記の組成のディスコティック液晶塗布液を #4 のワイヤーバーコーターで塗布し、125℃の高温槽中で3分間加熱し、ディ

20

(鹼化処理、及び配向膜の形成) セルロースアセテート(CA-1) 上に 1.5 規定 KOH-イソプロピルアルコール溶液を 25 ml/m² 塗布し、25℃で5秒間乾燥させた。流水で10秒洗浄し、25℃の空気を吹き付けることでフィルム表面を乾燥させた。その後、下記の組成の配向膜塗布液を #16 のワイヤーバーコーターで 28 ml/m² 塗布した。60℃の温風で60秒、さらに90℃の温風で150秒乾燥した。

【0041】

スコティック液晶を配向させた後、高圧水銀灯を用いて UV を 500 mJ/cm² 照射し、室温まで放冷して、光学補償シート KS-1 を作成した。

ディスコティック液晶塗布液

ディスコティック液晶化合物	9.1 質量部
エチレンオキシサイド変性トリメチロールプロパンアクリレート(V#360、大阪有機化学(株))	0.9 質量部
セルロースアセテートブチレート(CAB551-0.2 イーストマンケミカル)	0.2 質量部
セルロースアセテートブチレート(CAB531-1 イーストマンケミカル)	0.05 質量部
イルガキュアー907	3.0 質量部
カヤキュアーDET X (日本化薬(株)製)	0.1 質量部
メチルエチルケトン	25.9 質量部

光学的異方性層の厚さは、1.8 μm であった。

【0043】実施例 4. (位相差膜の性能評価) 位相差膜等の光学異方性材料などのディスコティック液晶化合物性能項目として、液晶相の配向性が重要である。その評価方法として下記に記す「消光値」の測定を行い、ディスコティック液晶化合物の評価を行った。

40

【0044】[消光値] クロスニコルに配置した2枚の偏光板間に、透過率が最小になるように光学補償シートを配置した時の透過率を測定し、ディスコティック液晶

の配向性の評価を行った。消光値が低いほど配向性が高いことを表わす。表2の結果から、本発明の実施例 1-1. ~1-4. で得られた化合物はいずれも高い配向性を示すことがわかる。

【0045】測定波長; 550 nm

パラニコル配置の偏光板の透過率を100%とする。

【0046】

【表2】

対象化合物	TLC原点部定量値(積分値)	消光値
実施例 1-1	3500	0.0036
実施例 1-2	3400	0.0032
実施例 1-3	4000	0.0053
実施例 1-4	5000	0.0089
比較例 1	14400	0.0250

【0047】

【発明の効果】本発明の円盤状化合物を製造する方法によって、シリカゲル、アルミナ活性炭などの吸着剤で処理することで、位相差膜等の光学異方性材料などの機能性材料に有効な性能を著しく向上させることができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

識別記号

C 0 7 D 301/00
303/27

(72)発明者 西川 秀幸

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フィルム株式会社内

また、高収率、安価、かつ大量製造に適した生産性のある円盤状化合物の製造方法を提供することができる。本発明の吸着剤処理円盤化合物はディスコティック液晶用としての性能が優れる。

F I

テームコード* (参考)

C 0 7 D 301/00
303/27

F ターム (参考)

4C048 AA01 BB08 CC03
4D017 AA03 BA03 CA03 CA05 CA13
CA17 DA07 EA10 EB05
4H006 AA02 AB64 AC48 AD15 AD17
BB14 BB43 BD10 BD60 BD80
BJ50 BP30 KA06